

73

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 622 449 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94104833.2

(51) Int. Cl. 5: C11D 3/37, C11D 3/12

(22) Anmeldetag: 26.03.94

(30) Priorität: 28.04.93 DE 4313908

(40) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.94 Patentblatt 94/44

(50) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT

D-45764 Marl (DE)

(72) Erfinder: Beck, Rudolf
Merkurstrasse 16
D-45770 Marl (DE)
Erfinder: Krause, Frank, Dr.
Pastoratsweg 15
D-47533 Kleve (DE)
Erfinder: Schoenkaes, Udo, Dr.
Hetzfeld 17A
D-45721 Haltern (DE)

(54) Wasserenthärtende Formulierungen.

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von wasserenthärtenden Formulierungen, die
(a) biologisch abbaubare Copolymeren,
(b) anorganische wasserenthärtende Silikate und gegebenenfalls
(c) weitere anorganische Salze,
(d) Dispergier- und Komplexierungsmittel und
(e) Tenside
sowie weitere übliche Zusätze
enthalten.

Diese Formulierungen zeichnen sich durch eine verbesserte biologische Abbaubarkeit aus.

EP 0 622 449 A2

Die Erfindung betrifft wasserenthärtende Formulierungen mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit.

Die Funktion eines Wasserenthärters besteht darin, die aus dem Wasser stammenden Calcium- und Magnesiumionen durch Komplexierung, Dispergierung und Sequestrierung aus dem Waschvorgang zu eliminieren und dadurch die Waschwirkung der Tenside zu unterstützen. Die Enthärter verringern die

5 Entstehung von Ablagerungen in der Waschmaschine, z. B. auf den Heizstäben.

Üblicherweise bestehen Wasserenthärter nach J. Falbe, Surfactants in Consumer Products, 1987, 292 - 293, überwiegend aus Phosphaten oder aus Gemischen von Phosphaten, Zeolithen und Polycarboxylaten. Obwohl beide Enthärtertypen ein gutes Bindevermögen für Erdalkalionen und ein hervorragendes Dispergier- und Schmutztragevermögen aufweisen, weisen sie ökologische Nachteile auf. So führt die Belastung 10 der Abwässer mit Phosphaten zu einer Überdüngung der Gewässer und den mit der Eutrophierung verbundenen Problemen. Als Ersatzstoffe für Phosphate werden häufig Kombinationen von Zeolithen und Polycarboxylaten eingesetzt. So werden in DE-A-39 31 871 phosphatfreie Wasserenthärtungsmittel beschrieben, die überwiegend aus Zeolith, Schichtsilikat und dem Natriumsalz einer Polycarbonsäure, vorzugsweise eines Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren, bestehen.

15 Nachteil der heute eingesetzten Polycarboxylate ist, daß die Polymeren nur eine geringe biologische Abbaubarkeit aufweisen und daher nur zum kleinen Teil in der Kläranlage mineralisiert werden.

Es bestand daher die Aufgabe, wasserenthärtende Formulierungen zur Verfügung zu stellen, die die genannten ökologischen Nachteile nicht aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Formulierungen gelöst, die, bezogen auf die wasserfreie 20 Substanz,

- (a) 1 bis 90 Gew.-% biologisch abbaubare Copolymeren, die aus
 - A. monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder deren Salzen,
 - B. monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder deren Salzen,
 - C. einfach ungesättigten Monomeren, die nach Polymerisation und Hydrolyse oder Verseifung 25 Monomereinheiten ergeben, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen an der Kohlenstoffkette aufweisen, und
 - D. 0 bis 15 Gew.-% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren,
aufgebaut sind,
- (b) 10 bis 95 Gew.-% wasserenthärtende anorganische Silikate,
- (c) 0 bis 80 Gew.-% weitere anorganische Salze,
- (d) 0 bis 70 Gew.-% Dispergier- und Komplexierungsmittel und
- (e) 0 bis 5 Gew.-% Tenside enthalten.

Die Formulierungen enthalten die Komponente a, die Copolymeren, vorzugsweise zu 5 bis 80 Gew.-%, wobei Anteile von 5 bis 30 Gew.-% ganz besonders bevorzugt eingestellt werden.

30 Als Monomere der Gruppe A kommen monoethylenisch ungesättigte C₄-C₈-Dicarbonsäuren, deren Anhydride bzw. deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze und/oder Aminsalze in Frage. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Methylenmalonsäure. Bevorzugt verwendet man Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid sowie die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze von Malein- bzw. Itaconsäure. Die Monomeren der 35 Gruppe A sind vorzugsweise zu 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 20 bis 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 25 bis 55 Gew.-%, in der Monomeremischung vorhanden.

Als Monomere der Gruppe B kommen monoethylenisch ungesättigte C₃-C₁₀-Monocarbonsäuren sowie 40 deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze und/oder Aminsalze in Betracht. Zu diesen Monomeren gehören beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Vinylsuccigsäure und Allylessigsäure. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Monomeren Acrylsäure, Methacrylsäure, deren Gemische sowie die Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder deren Mischungen. Die Monomeren der Gruppe B sind vorzugsweise zu 20 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 25 bis 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 30 bis 60 Gew.-%, in der Monomeremischung vorhanden.

Zu den Monomeren der Gruppe C sind jene zu rechnen, die nach der Copolymerisation und einer 50 nachfolgenden Hydrolyse oder Verseifung des Polymerisates eine oder mehrere Hydroxylgruppen, die direkt an der C-C-Polymer-Kohlenstoffkette kovalent gebunden sind, freisetzen. Beispielhaft seien genannt: Vinylacetat, Vinylpropionat, Essigsäure-Methylvinylester, Methylvinylether, Ethylenglykolmonovinylether und Vinylidencarbonat. Die Monomeren der Gruppe C sind vorzugsweise zu 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 4 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 8 bis 30 Gew.-%, in der Monomeremischung vorhanden.

Als Monomere der Gruppe D, die zur Modifizierung der Copolymeren eingesetzt werden können, eignen sich z. B. Sulfongruppen und Sulfatgruppen enthaltende Monomere, wie beispielsweise Meth-
(allylsulfonsäure), Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie

Phosphonsäuregruppen enthaltende Monomere, wie beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acrylamidomethylpropanphosphonsäure und deren Salze sowie Hydroxyethyl(meth)acrylatesulfate, Allylalkoholsulfate und -phosphate. Als Monomere der Gruppe D können außerdem auch - wegen der erforderlichen Löslichkeit jedoch nur in begrenzter Menge - doppelt ethylenisch ungesättigte nicht konjugierte Verbindungen sowie Polyalkylenglykolester von (Meth)Acrylsäure und Polyalkylenglykolether mit (Meth)Allylalkohol, die gegebenenfalls endverschlossen sein können, verwendet werden. Die Monomeren der Gruppe D sind gegebenenfalls bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, in der Monomerierung vorhanden.

Die Copolymeren können durch radikalische Polymerisation in wäßrigem Medium hergestellt werden.

Eine derartige Polymerisation wird beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen P 43 00 772.4 beschrieben.

Die Copolymeren wirken als Dispergier- und Komplexiermittel. Mit ihnen werden mehrwertige Metallionen, z. B. Ca-, Mg- und Fe-Ionen, in wasserlöslichen Komplexen gebunden. Die Copolymeren dispergieren ausgefallene Wasserhärte und Schmutzteilchen. Die Produkte zeichnen sich durch eine gute Umweltverträglichkeit aus. Auf die Verwendung von bisher eingesetzten Komplexier- und Dispergiermitteln, wie z. B. Phosphaten, Phosphonaten, nicht abbaubaren Polyacrylaten, Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA), die ökologische Nachteile aufweisen, kann in der Regel verzichtet werden.

Im Sinne dieser Erfindung sind die Copolymeren biologisch abbaubar, wenn sie im modifizierten OECD-Sturm-Test (EG-Richtlinie 84/449/EWG C 5 und OECD-Guideline 301 B) (siehe z. B. Seifen-Öle-Fette-Wachse 117(1991), 740 bis 744), einen Abbaugrad von $\geq 60\%$ aufweisen.

Die Formulierungen enthalten neben den Copolymeren auch wasserenthärtende anorganische Silikate b, wie z. B. Natriumaluminumsilikate vom Zeolith-A-Typ und/oder kristalline Natriumsilikate mit Schichtstrukturen. Vorzugsweise sind die anorganischen Silikate mit Anteilen von 30 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die wasserfreie Substanz, vertreten.

Des weiteren können als Komponente c auch andere anorganische Salze, vorzugsweise Alkali- und Ammoniumsalze von Schwefel-, Salz- und Kohlensäure, enthalten sein. Natriumsulfat kann bei pulverförmigen Produkten und Granulaten die Kornstruktur verbessern und einen günstigen Effekt auf das Einspülverhalten in die Waschmaschine haben. Derartige anorganische Salze sind, wenn man sie in die Rezepturen aufgenommen hat, vorzugsweise zu 20 bis 60 Gew.-%, enthalten.

Komponente d ist vorzugsweise zu 2 bis 40 Gew.-% in den Formulierungen enthalten. Geeignete Dispergier- und Komplexierungsmittel sind beispielsweise Citrate, Phosphonate, Isoserindiessigsäure, Homo- und Copolymeren der Acrylsäure sowie Ethyldiamintetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure sowie Salze der vorgenannten Verbindungen.

Die Formulierungen können außerdem 0 bis 5 Gew.-% an anionischen, nichtionischen oder kationischen Tensiden aufweisen.

Darüber hinaus enthalten die Formulierungen im allgemeinen noch übliche Zusätze, wie z. B. wasserlösliche Alkalimeta- oder Alkalidisilikate als Korrosionsinhibitoren sowie Parfümöl und Farbstoffe in Mengen von insgesamt 0 bis 30 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können als Flüssigkeiten, pulverförmige Produkte oder Granuläte zum Einsatz kommen.

Die Herstellung der flüssigen Formulierungen kann durch Abmischen der Komponenten erfolgen. Die pulverförmigen Produkte werden üblicherweise durch Mischen der pulverförmigen Bestandteile und gegebenenfalls durch Aufsprühen der flüssigen Bestandteile bzw. durch Sprühtrocknen eines wäßrigen, flüssigen bis pastenförmigen Ansatzes der Ausgangskomponenten hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können als Wasserenthärter verwendet werden. Bei Vorliegen einer erhöhten Wasserhärte können sie auch den Wasch- und Reinigungsmitteln zugesetzt werden.

Im Vergleich zu Formulierungen, in denen die Komponente a durch eine handelsübliche Verbindung ersetzt ist, sind die erfindungsgemäßen Formulierungen in ihrer Wirkung besser oder zumindest gleich gut. Die jetzt beanspruchten Formulierungen weisen darüber hinaus eine verbesserte biologische Abbaubarkeit auf.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Beispiel 1

55 Copolymer

Durch radikalische Polymerisation von 35 Gew.-% Maleinsäureanhydrid in Form des Natriummaleinats, 45 Gew.-% Acrylsäure und 20 Gew.-% Vinylacetat in wäßriger Lösung und Verseifung wird ein Copolymer

EP 0 622 449 A2

mit einer mittleren molaren Masse von ca. 15 000 g/mol erhalten.

Das in wässriger Lösung anfallende Copolymer wird durch Sprühtrocknung in ein pulverförmiges Produkt übergeführt.

5 Beispiel 2

Biologische Abbaubarkeit

Die biologische Abbaubarkeit der Copolymeren wird nach dem modifizierten OECD-Sturm-Test entsprechend der EG-Richtlinie 84/449/EWG C 5 und der OECD-Guideline 301 B geprüft.

Für die im Beispiel 1 genannte Substanz wird ein Abbaugrad von über 60 % ermittelt.

Marktübliche Polycarboxylate, wie z. B. Homopolyacrylate und Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure, weisen dagegen geringere biologische Abbaubarkeiten auf.

15 Beispiel 3

Formulierungen

Aus dem Copolymer von Beispiel 1 werden pulverförmige wasserenthärtende Formulierungen folgender Zusammensetzung hergestellt:

	1 %	2 %	3 %
Zeolith A	80	60	40
Copolymer, pulverförmig	20	15	10
Natriumsulfat, leicht	-	20	30
Natriumcitrat-Dihydrat	-	-	20
Natriumdisilikat	-	5	-

Vergleichsformulierung:

35

	4 %
Zeolith A	80
Handelsübliches Polycarboxylat *)	20

*) Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer, Na-Salz, mittlere Molmasse 70 000 (SOKALAN® CP5 der BASF)

45

Beispiel 4

1,0 g/l der erfindungsgemäßen Formulierung 1 bzw. der Vergleichsformulierung 4 werden zusammen mit 5 g/l einer markttypischen Waschmittelformulierung bestehend aus

50 8 % n-Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz
6 % Fettalkoholethoxylat

2 % Seife
25 % Zeolith A
55 6 % Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer, Na-Salz
17 % Natriumcarbonat
5 % Natriummetasilikat-Pentahydrat
20 % Natriumperborat-Tetrahydrat

5 % Tetraacetylethylendiamin
 1 % Carboxymethylcellulose
 5 % Natriumsulfat, leicht
 in einer Lini-Test-Laborwaschmaschine gewaschen.

5

Waschcyclen:	10 Wäschchen
Waschtemperatur:	90 °C
Wasserhärte:	30 °dH

10

Durch den Zusatz des Wasserenthärters werden die Ablagerungen auf dem Gewebe reduziert. In der folgenden Tabelle wird als Maß für die Ablagerungen der Aschegehalt angegeben.

15

	Formulierung	1	4
	Aschegehalt (%)	2,3	2,5

20

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Wasserenthärtungsformulierung 1 erhält man eine geringere Gewebeinkrustierung als bei der Vergleichsformulierung 4, die dem Stand der Technik entspricht.

Die beanspruchten Formulierungen sind demnach hinsichtlich biologischer Abbaubarkeit und Gewebeinkrustierung verbessert.

Patentansprüche

25

1. Wasserenthärtende Formulierungen, die, bezogen auf die wasserfreie Substanz,
 (a) 1 bis 90 Gew.-% biologisch abbaubare Copolymeren, die aus
 A. monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder deren Salzen,
 B. monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder deren Salzen,
 C. einfach ungesättigten Monomeren, die nach Polymerisation und Hydrolyse oder Verseifung
 Monomereinheiten ergeben, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen an der Kohlenstoffkette
 aufweisen, und
 D. 0 bis 15 Gew.-% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren,
 aufgebaut sind,

35

(b) 10 bis 95 Gew.-% wasserenthärtende anorganische Silikate,
 (c) 0 bis 80 Gew.-% weitere anorganische Salze,
 (d) 0 bis 70 Gew.-% Dispersier- und Komplexierungsmittel und
 (e) 0 bis 5 Gew.-% Tenside enthalten.

40

2. Formulierungen nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß Komponente a zu 5 bis 80 Gew.-% enthalten ist.

45

3. Formulierungen nach Anspruch 2,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß Komponente a zu 5 bis 30 Gew.-% enthalten ist.

50

4. Formulierungen nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß Komponente b zu 30 bis 80 Gew.-% enthalten ist.

55

5. Formulierungen nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß sie Komponente d zu 2 bis 40 Gew.-% enthalten.

6. Verwendung der Formulierungen gemäß Anspruch 1 als Wasserenthärter.



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 622 449 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94104833.2

(51) Int. Cl. 5: **C11D 3/37, C11D 3/12**

(22) Anmeldetag: 26.03.94

(30) Priorität: 28.04.93 DE 4313908

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.94 Patentblatt 94/44

(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(58) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 21.12.94 Patentblatt 94/51

(71) Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**

D-45764 Marl (DE)

(72) Erfinder: **Beck, Rudolf**
Merkurstrasse 16
D-45770 Marl (DE)
Erfinder: **Krause, Frank, Dr.**
Pastoratsweg 15
D-47533 Kleve (DE)
Erfinder: **Schoenkaes, Udo, Dr.**
Hetfeld 17A
D-45721 Haltern (DE)

(54) Wasserenthärtende Formulierungen.

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von was-
serenthärtenden Formulierungen, die
(a) biologisch abbaubare Copolymere,
(b) anorganische wasserenthärtende Silikate und
gegebenenfalls
(c) weitere anorganische Salze,
(d) Dispergier- und Komplexierungsmittel und
(e) Tenside
sowie weitere übliche Zusätze
enthalten.

Diese Formulierungen zeichnen sich durch eine
verbesserte biologische Abbaubarkeit aus.

EP 0 622 449 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 4833

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CLS)
X	EP-A-0 419 970 (HENKEL KG) * Ansprüche *	1-4, 6	C11D3/37 C11D3/12
D	& DE-A-39 31 871 ---		
X	WO-A-92 07928 (HENKEL KG AG) * Seite 3, Zeile 1 - Seite 6, Zeile 2; Beispiele 1,2 *	1-4	
X	EP-A-0 391 711 (AUSIDET S.R.L.) * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 5 * * Seite 3, Zeile 43 - Zeile 50; Beispiel 12 *	1	
X	EP-A-0 451 508 (BASF AG) * Seite 12, Zeile 26 - Zeile 38 * * Seite 2, Zeile 38 - Seite 3, Zeile 35 *	1-3	
X	EP-A-0 404 377 (AUSIDET S.R.L.) * Seite 7; Beispiel 5 *	1	
	-----		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.5)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchierort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 12. Oktober 1994	Prüfer Ketterer, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderer Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			